

PRODUCTION OF ANATASE-TYPE TITANIUM DIOXIDE

Patent number: JP9188518

Publication date: 1997-07-22

Inventor: ARISON RESUREI METOKAAFU; JIYON ERIKU HAADOSU

Applicant: TIOXIDE GROUP SERVICES LTD

Classification:

- international: C01G23/053

- european:

Application number: JP19960351361 19961227

Priority number(s): GB19960000196 19960105

[View INPADOC patent family](#)

Also Published : EP0782971 (A1);GB2308842 (A)

Abstract not available for JP9188518

Abstract of corresponding document: **EP0782971**

A process for the preparation of anatase titanium dioxide comprises precipitating hydrous titanium oxide from an aqueous solution of a titanium sulphate by heating said aqueous solution in the presence of a nuclei suspension consisting of non-rutilising nuclei said nuclei suspension being prepared in the substantial absence of aluminium ions, and subsequently subjecting the hydrous titanium oxide formed to a calcination process in the presence of at least one potassium compound, at least one phosphorus compound and at least one aluminium compound. The potassium compound is present in an amount equivalent to between 0.1 and 0.7 per cent by weight potassium oxide calculated as K₂O with respect to TiO₂, the phosphorus compound is present in an amount equivalent to between 0.2 and 1.0 per cent by weight phosphorus oxide calculated as P₂O₅ with respect to TiO₂ and the aluminium compound is present in an amount equivalent to between 0.1 and 0.5 per cent by weight alumina calculated as Al₂O₃ with respect to TiO₂ and in the calcination process the hydrous titanium oxide is converted to anatase titanium dioxide by heating to a temperature of at least 1000 DEG C. The anatase titanium dioxide formed has a large average crystal size in comparison to conventional anatase titanium dioxide.

Claims of corresponding document: **EP0782971**

1. A process for the preparation of anatase titanium dioxide comprising precipitating hydrous titanium oxide from an aqueous solution of a titanium sulphate by heating said aqueous solution in the presence of a nuclei suspension, separating the precipitated hydrous titanium oxide from the aqueous solution and subjecting said hydrous titanium oxide to a calcination process characterised in that said nuclei suspension consists of non-rutilising nuclei and is prepared in the substantial absence of aluminium ions, said calcination process is carried out in the presence of at least one potassium compound, at least one phosphorus compound and at least one aluminium compound, the potassium compound being present in an amount equivalent to between 0.1 and 0.7 per cent by weight potassium oxide calculated as K₂O with respect to TiO₂, the phosphorus compound being present in an amount equivalent to between 0.2 and 1.0 per cent by weight phosphorus oxide calculated as P₂O₅ with respect to TiO₂ and the aluminium compound being present in an amount equivalent to between 0.1 and 0.5 per cent by weight alumina calculated as Al₂O₃ with respect to TiO₂ and

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-188518

(43)公開日 平成9年(1997)7月22日

(51)Int.Cl.⁸
C 0 1 G 23/053

識別記号 庁内整理番号

F I
C 0 1 G 23/053

技術表示箇所

(21)出願番号 特願平8-351361
 (22)出願日 平成8年(1996)12月27日
 (31)優先権主張番号 9600196 1
 (32)優先日 1996年1月5日
 (33)優先権主張国 イギリス(GB)

(71)出願人 591143168
 チオクサイド グループ サービシズ
 リミテッド
 イギリス国 ダブリュ 14, 0 キューエル
 ロンドン, ハンマースミス ロード
 137-143, リンカーン ハウス
 (72)発明者 アリソン レスレイ メトカーフ
 イギリス国 クリープランド, ヤーム, ナ
 イス クロース 52
 (72)発明者 ジョン エリク ハードス
 イギリス国 クリープランド, ハートルブ
 ール, シートン カリュー, ステイション
 レーン 93
 (74)代理人 弁理士 浅村 鮎 (外3名)

(54)【発明の名称】 アナターゼ型二酸化チタンの製法

(57)【要約】

【課題】 従来のアナターゼ型二酸化チタンに較べて平均結晶径が大きいアナターゼ型二酸化チタンを製造し、提供する。

【解決手段】 硫酸チタンの水溶液を非ルチル化性核から成る核懸濁液の存在下で加熱して硫酸チタン水溶液から含水酸化チタンを沈澱させ、この核懸濁液はアルミニウムイオンの実質的不存在下で調製されたものであり、次いで含水酸化チタン沈澱物をこの水溶液から分離し、この含水酸化チタンを少なくとも1種のカリウム化合物、少なくとも1種のリン化合物、少なくとも1種のアルミニウム化合物の存在下で少なくとも1,000℃に加熱してか焼工程を行うことでアナターゼ型二酸化チタンを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硫酸チタンの水溶液を非ルチル化性核から成る核懸濁液の存在下で加熱して硫酸チタン水溶液から含水酸化チタンを沈澱させ、この核懸濁液はアルミニウムイオンの実質的不存在下で調製されたものであり、次いで含水酸化チタン沈澱物をこの水溶液から分離し、この含水酸化チタンを少なくとも1種のカリウム化合物、少なくとも1種のリン化合物、少なくとも1種のアルミニウム化合物の存在下でか焼工程を行うことから成り、カリウム化合物は TiO_2 基準で酸化カリウム0.1~0.7重量% (K_2O 換算) 相当量存在し、リン化合物は TiO_2 基準で酸化リン0.2~1.0重量% (P_2O_5 換算) 相当量存在し、アルミニウム化合物は TiO_2 基準でアルミナ0.1~0.5重量% (Al_2O_3 換算) 相当量存在し、か焼工程で含水酸化チタンは少なくとも1,000°Cの温度に加熱することでアナターゼ型二酸化チタンに転換することから成るアナターゼ型二酸化チタンの製法。

【請求項2】 硫酸チタン溶液は TiO_2 100~250g/リットル相当濃度を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 硫酸チタン溶液は硫酸塩の対チタン比が H_2SO_4 重量の対 TiO_2 重量換算比で1.50~2.10としての組成を有する、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】 使用する非ルチル化性核の量が TiO_2 表示の硫酸チタン溶液のチタン含有量基準で0.2~0.5重量% (TiO_2 換算) である、請求項1~3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】 硫酸チタン溶液と非ルチル化性核の混合物を80°~110°Cの温度に保持して含水酸化チタンを生成させる、請求項1~4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】 水溶液から分離後の含水酸化チタンは TiO_2 重量基準で遊離硫酸を2~15重量%含有する、請求項1~5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】 含水酸化チタンは TiO_2 40~55重量%含有湿り沪過ケークとしてか焼装置に供給する、請求項1~6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】 含水二酸化チタン中の TiO_2 重量基準で P_2O_5 重量%表示のリン化合物存在量は TiO_2 基準で K_2O 表示のカリウム化合物存在量よりも大である、請求項1~7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】 含水酸化チタンは1,000°C~1,060°Cの温度に加熱される、請求項1~8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】 請求項1~9のいずれか1項に記載の方法で製造し、平均結晶径が0.20~0.3μmであるアナターゼ型二酸化チタン。

【請求項11】 平均結晶径の幾何学的標準偏差が1.

28~1.50である請求項10に記載のアナターゼ型二酸化チタン。

【請求項12】 少なくとも90重量%がアナターゼ結晶形である、請求項10又は11に記載のアナターゼ型二酸化チタン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は二酸化チタンの製法、特に結晶径の大きいアナターゼ型二酸化チタンの製法に関する。

【0002】

【従来の技術】いわゆる「硫酸法」による二酸化チタン顔料の製法は充分に確立されたものであり、2型式の顔料、即ち、アナターゼ型二酸化チタンと更に価値があり、技術的に重要なルチル型二酸化チタンを製造するものである。

【0003】ルチル型二酸化チタンの顔料的性質上からルチル型顔料が好ましいが、アナターゼ型はある種の用途では重要な白色度と明るさがより高い、従って、アナターゼ型二酸化チタンは少なくともそのいくつかの顔料上の性質が改善されれば有用性が増す。特に、従来から使用してきたものよりも結晶径が大きいアナターゼ型二酸化チタンが現在望まれている。

【0004】硫酸法では含チタン鉱を濃硫酸で浸出させてケークを取得する。このケークを弱酸、又は水に溶解して硫酸チタン溶液を取得する。次いでこの硫酸チタンを加水分解してゆっくりと核を添加して(メクレンブルグ法)、又は水を添加して溶液中に核を誘起させて(ブルーメンフェルド法)含水酸化チタンを沈澱させる。核添加により大結晶アナターゼ型を作る方法が最近英國特許第2,247,009号明細書で開示された。この方法では特定の形の核が用いられる。

【0005】

【発明の解決しようとする課題】本発明の課題は従来技術に代替する大結晶アナターゼ型製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の課題は下記の本発明の方法により解決される。即ち、本発明の二酸化チタン製造方法は硫酸チタンの水溶液を非ルチル化性核から成る核懸濁液の存在下で加熱して硫酸チタン水溶液から含水酸化チタンを沈澱させ、この核懸濁液はアルミニウムイオンの実質的不存在下で調製されたものであり、次いで含水酸化チタン沈澱物をこの水溶液から分離し、この含水酸化チタンを少なくとも1種のカリウム化合物、少なくとも1種のリン化合物、少なくとも1種のアルミニウム化合物の存在下でか焼工程を行うことから成り、カリウム化合物は TiO_2 基準で酸化カリウム0.1~0.7重量% (K_2O 換算) 相当量存在し、リン化合物は TiO_2 基準で酸化リン0.2~1.0重量% (P_2O_5 換算) 相当量存在し、アルミニウム化合物は TiO_2 基準でアルミナ0.1~0.5重量% (Al_2O_3 換算) 相当量存在し、か焼工程で含水酸化チタンは少なくとも1,000°Cの温度に加熱することでアナターゼ型二酸化チタンに転換することから成るアナターゼ型二酸化チタンの製法。

TiO_5 换算)相当量存在し、アルミニウム化合物は TiO_2 基準でアルミナ 0.1~0.5 重量% (Al_2O_3 换算)相当量存在し、か焼工程で含水酸化チタンは少なくとも 1,000°C の温度に加熱することでアナターゼ型二酸化チタンに転換するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明により従来の二酸化チタン製造方法で製造したアナターゼ型よりも平均結晶径の大きいアナターゼ型二酸化チタンが製造できることが判った。

【0008】任意の適當な含チタン鉱石、例えばイルメナイト、又はスラッグ、を用いて硫酸チタン溶液が生成できる。これらの鉱石は濃硫酸中で浸出させて浸出ケークを生成させ、次いでこのケークを水、又は稀酸に溶解させて硫酸チタン溶液を生成させる。

【0009】本発明では硫酸鉄、硫酸チタン、硫酸、およびその他の不純物を含有するこの溶液を通常還元剤で処理し、沪過してから加水分解する。一般にこの硫酸チタン溶液は 100~250 g/リットル相当の TiO_2 濃度を有しており、はじめに調製した溶液は必要あればこの濃度に調整する。好ましくは、 TiO_2 濃度は 150~220 g/リットルである。

【0010】通常、使用硫酸チタンは硫酸塩の対チタン重量比が 1.50~2.10 の組成を有する。二酸化チタン工業で慣用の如く、この比は H_2SO_4 重量の対 TiO_2 重量比として表示される。この比は好ましくは 1.65~2.00、より好ましくは 1.75~1.95 である。

【0011】硫酸チタンは非ルチル化性核の存在下で加熱することにより含水酸化チタンに転換する。この非ルチル化性核はこの核を硫酸チタンの加水分解に用いた時に生成する二酸化チタンの結晶形がルチル化性核とは異なる。適切な試験法によれば硫酸チタン溶液中の潜在 TiO_2 基準で 2 重量% の核の存在下で硫酸チタンを加水分解させる。沪過後、二酸化チタン沈澱物を乾燥させ、900°C で 2.5 時間か焼させ、その結晶形を X 線回析で判定する。非ルチル化性核により主としてアナターゼ型二酸化チタンが生成する。一般に、この試験では、生成二酸化チタンの少なくとも 90 重量% は結晶形がアナターゼ型である。

【0012】非ルチル化性核を特徴づける代替試験法もあることはあるが、必ずしも決定的なものではない。例えば、ルチル型結晶形は非ルチル化性核の試料を乾燥させて製造した粉末の X 線回析では通常検知されない。更に一般的には非ルチル化性核は約 600°C に加熱しても、ルチル型二酸化チタンに転換しない。

【0013】非ルチル化性核を製造する典型的な方法は 150~250 g/1 相当の TiO_2 を含有し、また通常 $TiO_2 : H_2SO_4$ 比が 1.25:1~1.75:1 で硫酸を含有する四塩化チタン水溶液を生成すること

からなる。次いで、水酸化ナトリウム水溶液をこの四塩化チタンに添加して核を沈澱させる。

【0014】硫酸チタン溶液から含水酸化チタンを沈澱させるのに用いる核製造のこのほかのいくつかの方法は専門家には公知である。一般に上記の「非ルチル化性核」の基準を満たす核ならばどれでも適している。

【0015】二酸化チタンの沈澱に用いる核の大きさの測定は極めて難しいが、非ルチル化性核の 1 つの特殊な形態は球状に近いもので、平均粒径は 2~8 nm である。

【0016】硫酸チタン溶液から含水二酸化チタンを沈澱させるのに本発明の方法で使用する核の量はいくつかの因子に左右され、この因子には最終的に製造する二酸化チタンの所望結晶形が含まれている。硫酸チタン溶液のチタン含有量 (TiO_2 として表す) 基準で通常核の TiO_2 が 0.2~0.5 重量% の範囲内にある量を用いる。この量は好ましくは 0.3~0.4 重量% である。

【0017】硫酸チタンと核の混合物を加熱することによって硫酸チタンを加水分解して含水酸化チタンの形成を誘起させる。混合物は好ましくは 80°~110°C、更に好ましくは 90°~110°C の温度に保持する。普通、混合物を 90°~110°C の温度に 200~400 分間、一般に 200~250 分間保持する。

【0018】次いで含水二酸化チタン沈澱物を任意の適切な手段、例えば真空沪過、又は加圧沪過により硫酸チタン溶液残分から分離する。沪過後、沪過ケークは通常水洗し、少量の稀硫酸、又はその他の適切な試薬で溶出させる。分離直後に含水酸化チタンと比較して遊離硫酸の量を減少させることができが、遊離硫酸の完全除去、または中和は不可欠の要件ではない。通常、か焼前の含水酸化チタンは TiO_2 重量基準で遊離硫酸を 2~15 重量% 含有している。分離洗滌後の湿り沪過ケークは一般に 40~55 重量% の TiO_2 を含有している。

【0019】次いで、次のか焼工程でこの沪過ケークを乾燥させる。か焼は少なくとも 1 種のカリウム化合物、少なくとも 1 種のリン化合物、少なくとも 1 種のアルミニウム化合物の存在下で行う。必要あれば、これらの化合物は任意の都合のよい形で添加するが、一般には湿り沪過ケークに添加するか、濃縮溶液としてか焼装置の供給原料として添加する。

【0020】カリウム化合物の使用量は TiO_2 基準で K_2O 换算 0.1~0.7 重量% であり、好ましくは TiO_2 基準で K_2O 0.25~0.5 重量% である。適切なカリウム化合物としては水酸化カリウムと塩化カリウムであるが、硫酸カリウムも便利な好ましい化合物である。

【0021】か焼中のリン化合物の存在量は TiO_2 基準で P_2O_5 换算 0.2~1.0 重量% である。好ましくはこの量は TiO_2 基準で P_2O_5 0.4~0.6

重量%である。リン化合物は含水酸化チタン製造で用いた鉱石由来のものであって、含水酸化チタン中に存在するものでもよく、か焼中に存在するリンの計算時にこれらのリン化合物を考慮することが必要である。リン化合物添加が必要の場合、アルカリ金属のリン酸塩、又はリン酸アンモニウムが適切なリン化合物であるが、好ましい化合物はリン酸とリン酸-アンモニウムである。 TiO_2 基準で P_2O_5 重量表示のリン化合物の存在量は TiO_2 基準で K_2O 重量表示のカリウム化合物の存在量よりも大きいことが好ましい。

【0022】か焼中のアルミニウム化合物の存在量は TiO_2 基準で Al_2O_3 換算 0.1~0.5 重量%である。好ましくは、この量は TiO_2 基準で Al_2O_3 0.2~0.4 重量%である。含水酸化チタンに添加する適切なアルミニウム化合物としては酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウムであるが、好ましい化合物は硫酸アルミニウムである。

【0023】必要あればか焼中にこれ以外の化合物を存在させてもよいが、アナターゼ型からルチル型への転換を促進させる化合物は如何なるものもその添加は避ける必要がある。

【0024】含水酸化チタンは必ず少なくとも 1,000°C 加熱を行うという条件下でか焼する。最適温度はある程度か焼中の添加物の正確な存在量に左右される。一般条件としては最終温度が高くなると生成物の平均結晶径は大きくなるが、アナターゼ結晶形からルチル結晶形への転換が促進される。著しいルチル化誘起せずに平均結晶径が最適になるように最終温度を選択する。一般に含水酸化チタンは 1,000°C ~ 1,060°C の温度に加熱し、多くの場合、温度は 1,020°C ~ 1,060°C の範囲である。

【0025】か焼生成物は冷却し、一般的には二酸化チタン顔料工業で従来用いてきた処理を行う。例えば、アルミニウム、ケイ素、チタン、ジルコニウムの如き元素の含水酸化物で被覆する。また、例えばポリオール、アルカノールアミン、シロキサンの如き有機化合物で処理する。例えばトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリメタノールアミン、又はジメチルシロキサンで処理してもよい。

【0026】一般的にはこれら生成物の平均結晶径は 0.20~0.30 μm である、好ましい生成物の平均結晶径は 0.24~0.30 μm、一番好ましい生成物の平均結晶径は 0.25~0.27 μm である。平均結晶径の幾何学的標準偏差は一般的には 1.28~1.50 であり、多くの場合 1.30~1.35 である。

【0027】一般的には生成物の少なくとも 90 重量% はアナターゼ結晶形であり、好ましくは少なくとも 95 % がアナターゼ型である。

【0028】本発明の未被覆生成物は繊維、セラミックス、紙、紙コーティング類、化粧品の製造に、及び食品

添加剤として有用である。被覆生成物は塗料用、特にエマルジョン塗料用、インキ、輻射線硬化コーティング類、ゴム、プラスチックス、繊維用として有用である。一般に本発明の生成物の不透明性は平均結晶径がより小さい従来のアナターゼ型生成物と較べて改善されており、本生成物の白色度と明るさはルチル型に較べて改善されている。本生成物は光学的光沢剤と共に用いた時、特に有用である。

【0029】

【実施例】本発明を実施例を参照して詳述する。

実施例1

イルメナイトを濃硫酸で浸出し、次いで浸出ケークを水に溶解させ TiO_2 150 g / リットル相当量を含有する硫酸チタン溶液を製造した。鉄を用いる還元、沪過清澄、酸：チタン比 (H_2SO_4 : TiO_2 重量比として表示) を 1.85、鉄：チタン重量比を 0.5 に調整した後、この溶液を 90°C の温度に加熱し、四塩化チタンの加水分解で調製したアナターゼ型生成核を溶液中の潜在 TiO_2 基準で TiO_2 0.35 重量% 相当量を 5 分間かけて添加した。この溶液は沸騰するまで加熱し、含水酸化チタンの沈殿が完了するまで沸騰させた。

【0030】含水酸化チタンを沪過分離し、水でスラリー状にして洗滌し、再沪過した。次いで、この沪過ケークを湿り沪過ケーク 100 g 当り Ti_2O_3 0.1 g相当量の 3 倍のチタン含有濃度で稀硫酸を用いて再スラリー化し、更に洗滌し、含水二酸化チタンを再度沪過分離して脱水泥を形成させた。 TiO_2 基準で K_2O 0.30 重量%相当量の硫酸カリウム、 TiO_2 基準で Al_2O_3 0.30 重量%相当量の硫酸アルミニウム、 TiO_2 基準で P_2O_5 0.50 重量%相当量に含水酸化チタン中のリン濃度を調整するのに充分なリン酸-アンモニウムを添加し、含水酸化チタンを生成物温度が 1,020°C になるまで実験室用回転マッフル炉内で加熱した。生成した二酸化チタンは室温に冷却し、透過型電子顕微鏡写真の像解析 [クォンティメット (Quantimet) 570] で判定し、平均結晶径が 0.27 μm であるアナターゼ型であり、ルチル型含有量は 2.0 重量% であることが判った。

【0031】実施例2

脱水泥を実施例 1 と同様にして調製し、実施例 1 と同一量の硫酸カリウム、硫酸アルミニウム、リン酸-アンモニウムを添加した。処理泥を生成物温度が 1,040°C になるまで実験室用回転か焼炉でか焼した。冷却生成物は平均結晶径が 0.35 μm のアナターゼ型二酸化チタンであり、ルチル型含有量は 3.1 重量% であった。

【0032】実施例3

脱水泥を実施例 1 と同様にして調製した。 TiO_2 基準で K_2O 0.23 重量%相当量の硫酸カリウム、 TiO_2 基準で Al_2O_3 0.30 重量%相当量の硫酸アルミニウム、 TiO_2 基準で 0.50% P_2O_5 相当量

に含水酸化チタン中のリン濃度を調整するのに充分なり
ン酸-アンモニウムを添加し、含水酸化チタンを実験室
用回転マッフル炉で生成物温度が1,030°Cになるまで
加熱した。試料を採取冷却した。試料は透過型電子顕
微鏡写真の像解析（クォンティメット570）で判定し
た平均結晶径が0.24μmであるアナターゼ型であ
り、ルチル型含有量は2.5重量%であることが判つ
た。このアナターゼ型の大半を更に1,040°Cに加熱
したところ、冷却後の平均結晶形は0.25μmとな
り、ルチル型含有量は3.8重量%となった。

【0033】実施例4

実施例1で調製した脱水泥を実施例3と同じ添加剂と混
合した、但し、硫酸カリウムの使用量はTiO₂基準で
K₂O 0.50重量%相当量とした。これらの添加剂
含有含水酸化チタンを実験室用回転マッフル炉で1,0
20°Cに加熱し、試料を採取冷却した。これは透過型電
子顕微鏡写真の像解析（クォンティメット570）で判
定した平均結晶径が0.22μmであるアナターゼ型であ
り、ルチル型含有量は1.6重量%であった。このア
ナターゼ型の大半を1,040°Cに加熱したところ、冷
却後の平均結晶径は0.35μmとなり、ルチル型含有
量は8.1重量%となった。